

Rec'd PCT/PTO

22 APR 2005

PCT/JP 03/13454

10/532021

22.10.03

#2

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

2002年10月23日

出願番号

Application Number:

特願2002-307892

[ST. 10/C]:

[JP 2002-307892]

出願人

Applicant(s):

独立行政法人産業技術総合研究所

REC'D 14 NOV 2003

WIPO

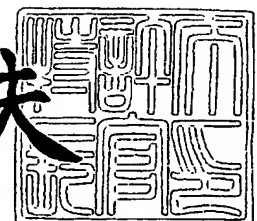
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月10日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3083968

【書類名】 特許願  
【整理番号】 324-02495  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H02N 3/00

## 【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

【氏名】 藤井 孝博

## 【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

【氏名】 本多 武夫

## 【特許出願人】

【識別番号】 301021533

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代表者】 吉川 弘之

【電話番号】 0298-61-3280

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書  
【発明の名称】 熱電変換装置  
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 イオン導電性の電解質媒体の一方の端部を第 1 の端子に接続された、酸化または還元されて電子の放出または電子との結合を行う作動媒体と接触させ、前記電解質媒体の他方の端部を第 2 の端子に接続された、前記作動媒体を通過させることのできる透過電極に接触させた熱電変換装置において、前記電解質媒体の作動媒体との接触部が低温側に、前記電解質媒体の透過電極との接触部が高温側に配置され、かつ、前記電解質媒体の作動媒体との接触部と透過電極との接触部とが実質的に同一圧力下にあることを特徴とする熱電変換装置。

【請求項 2】 イオン導電性の電解質媒体の一方の端部を第 1 の端子に接続された、酸化または還元されて電子の放出または電子との結合を行う作動媒体と接触させ、前記電解質媒体の他方の端部を第 2 の端子に接続された、前記作動媒体を通過させることのできる透過電極に接触させ、前記透過電極において作動媒体の蒸発が行われ凝縮部において作動媒体の凝縮が行われる熱電変換装置において、前記電解質媒体の作動媒体との接触部が低温側に、前記電解質媒体の透過電極との接触部が高温側に配置され、かつ、前記作動媒体と前記第 1 の端子との接触部と前記凝縮部との圧力差が前記作動媒体と前記第 1 の端子との接触部と前記凝縮部との温度差に起因する作動媒体の蒸気圧差程度かそれ以下であることを特徴とする熱電変換装置。

【請求項 3】 前記電解質媒体の前記作動媒体との接触部と前記透過電極との接触部との間には、前記電解質媒体の前記作動媒体との接触部と前記透過電極との接触部との両空間を遮断する仕切り板が設けられていることを特徴とする請求項 2 に記載の熱電変換装置。

【請求項 4】 前記電解質媒体の前記作動媒体との接触部の温度は前記凝縮部の温度より高いことを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の熱電変換装置。

【請求項 5】 前記電解質媒体が固体電解質材料により形成されていることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の熱電変換装置。

【請求項 6】 前記電解質媒体がイオン導電性の異なる複数種の電解質材料

により構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の熱電変換装置。

【請求項 7】 前記電解質媒体が、固体電解質材料により中空ないし有底筒状に形成された中空部材と、該中空部材内に導入された液状電解質材料とにより構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の熱電変換装置。

【請求項 8】 前記固体電解質材料が  $\beta''$  アルミナであることを特徴とする請求項 5 または 7 に記載の熱電変換装置。

【請求項 9】 前記電解質媒体が液状電解質材料により構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の熱電変換装置。

【請求項 10】 前記液状電解質材料が熔融塩であることを特徴とする請求項 7 または 9 に記載の熱電変換装置。

【請求項 11】 前記作動媒体がアルカリ金属であることを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれかに記載の熱電変換装置。

【請求項 12】 前記アルカリ金属がナトリウムであることを特徴とする請求項 11 に記載の熱電変換装置。

【請求項 13】 前記作動媒体が、含侵材に含侵されていることを特徴とする請求項 1 から 12 のいずれかに記載の熱電変換装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

この発明は、熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換する熱電変換装置に関するものである。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換する熱電変換装置としては、J. T. Kummerらにより提案されたナトリウムヒートエンジンないしアルカリ金属熱電変換装置 (AMTEC) と呼ばれる発電装置が知られている (例えば、特許文献 1 参照)。

##### 【0003】

この発電方式は、1. 発電装置の電極面積当たりの出力が大きい、2. 単位重量当たりの出力が大きい、3. エネルギー変換効率が高い、4. 発電規模の選択

が自由にできる、5. あらゆる熱源に対応が可能である、6. 直接発電のため作動部がなく、振動、騒音がなく、また信頼性も高い、などの数多くの利点を備え、将来性の高い発電方式として注目されている。

#### 【0004】

この発電原理を利用した発電装置は今迄にいくつか報告されている。図10は従来の発電装置を示すものであり、容器207内には $\beta$ ” アルミナ等の固体電解質201が設けられ、固体電解質201の正極側は多孔質電極203と接触し、その負極側は作動媒体であるナトリウム202と接触している。正極側電極と負極側電極との間には負荷206が接続されている。ナトリウム202の図の上側部分は高温側熱源208により加熱され、またその下側部分は低温側熱源（図示なし）により冷却されている。図の下方には電磁ポンプ210が設けられており、これによりコンデンサ209により凝縮されたナトリウムは図の右側から左側へ圧送されるようになっている。

#### 【0005】

この熱電変換装置において、固体電解質201の左側（負極側）界面にて供給されたナトリウムは電子を放出してイオン化され、イオン化されたナトリウムは固体電解質201内を多孔質電極203に向かって移動し、多孔質電極203で電子を受け取って還元される。そして、高温側熱源208からの熱を吸収して蒸発する。気相のナトリウムはコンデンサ209で液相状態に戻された後、電磁ポンプ210により液相の状態ですべて固体電解質201に供給される。固体電解質201の負極側で放出された電子は、負荷206を通過して多孔質電極203に移動し上記したようにここでナトリウムイオンと結合される。

このようなサイクルにより発電が行われ、負荷206に対する直流電力の供給が行われる。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

米国特許第3,458,356号明細書

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上述した熱電変換装置は、温度差によって生じるアルカリ金属（ナトリウム）の蒸気圧差を固体電解質を用いることにより起電力に変換するものと考えられているため、固体電解質の両サイド間に圧力差を生じさせることが必須の要件であると考えられてきた。そのため、固体電解質を金属やセラミックスなどからなる容器や管体と気密に接合する必要がある、加工が難しく製造コストが高くなる問題があった。また、作動媒体を低圧側から高圧側へ輸送するための電磁ポンプなどの機構が必要となり、装置の複雑化、大型化が避けられず、装置が高価になる欠点があった。また、容器内に圧力差が発生しているため、耐久性に問題があり長期信頼性に欠ける問題があった。さらに、固体電解質が破損した場合には、作動媒体が無秩序に循環し、多量の熱が低温側へ伝達されることになり熱源の負荷が過重になる不都合が生じる。

本発明の課題は、上述した従来技術の問題点を解決することであって、その目的は、電解質を挟む領域間の圧力差を利用することなく、直接熱エネルギーを電気エネルギーに変換できるようにすることである。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するため、本発明によれば、イオン導電性の電解質媒体の一方の端部を第1の端子に接続された、酸化または還元されて電子の放出または電子との結合を行う作動媒体と接触させ、前記電解質媒体の他方の端部を第2の端子に接続された、前記作動媒体を通過させることのできる透過電極に接触させた熱電変換装置において、前記電解質媒体の作動媒体との接触部が低温側に、前記電解質媒体の透過電極との接触部が高温側に配置され、かつ、前記電解質媒体の作動媒体との接触部と透過電極との接触部とが実質的に同一圧力下にあることを特徴とする熱電変換装置、が提供される。

ここで、「実質的に同一圧力」とは、厳密な意味で同一圧力となっていないものの作動媒体蒸気の流れが許容される程度の圧力差しか生じていないということである。

#### 【0009】

##### 【作用】

本発明者は、図1(a)に示す発電装置において実験を行うことにより、固体電解質の正極側と負極側との間に圧力差を生じさせることなく、圧力差を利用して発電を行う場合とほぼ同一の起電力が得られることを見いだした。図1(a)において、1は固体電解質である $\beta''$ アルミナ管、2は作動媒体であるナトリウム、3はナトリウム還元を行うモリブデン電極、4は $\alpha$ アルミナ管、5はヒーター、6は電流・電圧測定を行うポテンシオ・ガルバノスタット、7は容器である。この発電装置において、容器内の排気を行い、モリブデン電極3を712℃、ナトリウム2を351℃に維持して発電を行ったところ、図1(b)に示す電流-電圧特性を得ることができた。

よって、本発明によれば、圧力差を利用することなく熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換することが可能である。従って、本発明によれば、上述した熱電変換装置の利点を有したまま、圧力差を用いないことによる効果、すなわち、作製の容易化、装置の簡素化と低価格化を実現することができ、さらに装置の耐久性が増すと共にたとえ固体電解質が破損した場合であっても問題が発生することとはなくなる。

#### 【0010】

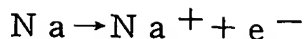
##### 【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

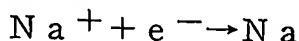
図2(a)は、本発明の第1の実施の形態を示す断面図である。図2(a)において、101は $\beta''$ アルミナからなる固体電解質、102は作動媒体であるナトリウム、103は電子を放出してナトリウムイオンを還元する多孔質電極、104、105は絶縁体からなるブッシュ、106は負荷、107は密封空間を形成する容器、108は正極端子、109は負極端子である。なお、容器107内は真空引きされている。

#### 【0011】

図2(a)に示すように、この熱電変換装置において、正・負極端子間に負荷を接続し、固体電解質101の多孔質電極103側を加熱、ナトリウム102側を冷却すると、発電が行われ負荷に電力を供給することができる。図2(b)は、その発電原理を示す断面図である。この熱電変換装置において、低温側では、固体電解質101とナトリウム102との界面において、



の反応が起こり、電子がナトリウム102を介して負極端子109へ放出され、ナトリウムイオンが固体電解質101へ供給される。固体電解質101の高温側では、正極端子108を介して電子が多孔質電極103へ供給され、固体電解質101と多孔質電極103との界面において、



の反応が起こり、ナトリウムが生成される。生成されたナトリウムは、直ちに蒸発して真空容器内に放出される。ナトリウム蒸気は、低温側で凝縮され、液相のナトリウムに戻される。

### 【0012】

図3は、本発明の第2の実施の形態を示す断面図である。図3において、図2(a)に示す第1の実施の形態の部分と同等の部分には同一の参照符号を付し重複する説明は省略する。本実施の形態の図2(a)に示す第1の実施の形態と相違する点は、金属製の容器を、上部容器107a、下部容器107bの二つに分割し、その間を絶縁部材111により、電氣的・熱的に分離したことと、多孔質電極103と上部容器102aとの間を発泡金属などからなる接続導体110にて接続したことである。

本実施の形態によれば、多孔質電極103と上部容器107aとの間を接続導体110にて接続したことにより、外部から内部への熱伝達効率が高くなり、かつ、高温側と低温側とが絶縁部材111により分離されたことにより、熱効率を向上させることができる。また、上部容器107aと下部容器107bをそのまま正極端子、負極端子として用いることができる。

### 【0013】

図4は、本発明の第3の実施の形態を示す断面図である。図4において、図2(a)に示す第1の実施の形態の部分と同等の部分には同一の参照符号を付し重複する説明は省略する。本実施の形態は、固体電解質101を有底筒状に加工し、固体電解質101の外壁面に容器107を、上部内壁面上に多孔質電極を固着したものである。そして、筒状の固体電解質101の内部にナトリウム102を封入する。

本実施の形態によれば、固体電解質101の断面積を大きくしてイオン導電性を



向上させ、内部抵抗を減少させることができる。また、使用するナトリウムの量を減少させることができる。

#### 【0014】

図5は、本発明の第4の実施の形態を示す断面図である。図5において、図2(a)に示す第1の実施の形態の部分と同等の部分には同一の参照符号を付し重複する説明は省略する。本実施の形態においては、液相のナトリウムはスポンジ状金属に含浸されて用いられる。すなわち、低温部において凝縮されたナトリウムはスポンジ状の金属に含浸され、そしてナトリウム含浸スポンジ金属112は負極端子109に接続される。スポンジ状金属に代えてウイック状金属を用いてもよい。

本実施の形態によれば、横置き、倒立など自由な配置で 사용할 ことが可能になる。また、宇宙空間など無重力条件下にも対応できる。

#### 【0015】

図6は、本発明の第5の実施の形態を示す断面図である。図6において、図2(a)に示す第1の実施の形態の部分と同等の部分には同一の参照符号を付し重複する説明は省略する。本実施の形態においては、容器107の上部にナトリウム凝縮部となる冷却部材113が設けられ、容器下部が加熱される。固体電解質101は他の実施の形態に対して倒立されており、その上部には液溜めとなる凹部101aが形成されている。冷却部材113は、凝縮されたナトリウムを固体電解質101の液溜め部である凹部101aに導く形状に形成されている。そして、本実施の形態においては、複数のセルが多段に直列に接続されている。すなわち、負極端子109は、初段セルのナトリウム102に接続され、初段セルの多孔質電極103は、2段目セルのナトリウム102に接続される。以下、同様にして順に接続され、最終段セル（図示された例では3段目セル）の多孔質電極103は正極端子108に接続される。

本実施の形態によれば、容器107と固体電解質や多孔質電極を絶縁することで、複数セルを直列に接続することが可能になり、高い電圧を得ることができる。

#### 【0016】

図7は、本発明の第6の実施の形態を示す断面図である。図7において、図2(a)に示す第1の実施の形態の部分と同等の部分には同一の参照符号を付し重

複する説明は省略する。本実施の形態においては、固体電解質101の内部が中空になされ、その中空部にナトリウムイオン導電性の熔融塩114が封入されている。固体電解質101の内部に熔融塩114を封入するのは、固体電解質101のイオン導電性の低さを補うためであるので、熔融塩114は高イオン導電性材料であることが望ましい。また、熔融塩114は、低融点でしかも高温でも蒸気圧が低く分解しない、固体電解質101を腐食しないものが望ましい。固体電解質101の内部の空間は、熔融塩114の熱膨張に対応するためのものである。しかし、固体電解質101を密閉型容器とすることなく開放型（すなわち、有底筒型形状）とすることもできる。

本実施の形態においては、ナトリウム102と固体電解質101との界面においてナトリウムの電離が行われ、ナトリウムイオンが固体電解質101側へ放出されるが、ナトリウムイオンは、主として断面積が大きくイオン導電性の高い熔融塩114を通して正極側へ到達した後、固体電解質101側を通して多孔質電極103へ供給される。

#### 【0017】

図8は、本発明の第7の実施の形態を示す断面図である。図8において、図2(a)に示す第1の実施の形態の部分と同等の部分には同一の参照符号を付し重複する説明は省略する。本実施の形態においては、イオン導電性材料としては、 $\beta''$  アルミナが用いられておらず、熔融塩114のみが用いられている。そして、多孔質電極に代えて、金属材料からなる電極メッシュ103aが用いられている。すなわち、本実施の形態においては、電解質材料である熔融塩114は、高温側の正極端子108側で電極メッシュ103aに接し、低温側の負極端子109側で液相のナトリウム102に接している。本実施の形態において要請される熔融塩114の特性も第6の実施の形態の場合と同様で、ナトリウムイオン導電性が高く、融点が低く、かつ高温においても蒸気圧が低く分解しにくいことである。

本発明によれば、電解質の高温側と低温側とで圧力差を生じさせる必要がないため、電解質として固体材料を用いる必要がなくなり、従来型熱電変換装置では固体電解質の使用が必須であったことにより材料選択の幅が狭かったが、本発明によれば、高範囲の材料の選択が可能になる。

## 【0018】

図9は、本発明の第8の実施の形態を示す断面図である。図9において、図2(a)に示す第1の実施の形態の部分と同等の部分には同一の参照符号を付し重複する説明は省略する。本実施の形態においては、容器107内に作動媒体の反応部とは別に凝縮部116を設け、そして固体電解質101の正極側と負極側とノード空間を仕切り板115によって分離する。この発電装置において、固体電解質101の正極側を加熱し負極側を冷却する( $T_2 > T_1$ )とともに凝縮部116の温度 $T_3$ を固体電解質101の負極側の温度 $T_1$ より低くする( $T_1 > T_3$ )と、各部のナトリウムの蒸気圧 $P_1$ 、 $P_3$ に差が生じる( $P_1 > P_3$ )ことにより、凝縮部側のナトリウム102の凝縮部側の液面が負極側より $h$ だけ高くなる。すなわち、このとき固体電解質101の正極側と負極側との間に蒸気圧差に起因して僅かながら圧力差が生じる。圧力差は小さいが、 $T_3$ を低めに設定して蒸気圧 $P_3$ を小さく保ち起電力を維持しつつ、 $T_1$ を高めに設定して固体電解質のイオン導電性を向上させることができる。

## 【0019】

以上、好ましい実施の形態について説明したが、本発明はこれら実施の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において適宜の変更が可能なものである。例えば、作動媒体はナトリウムに代表されるアルカリ金属に限定されるものではなく、また電解質材料についても実施の形態にて例示した以外の材料を用い得る。

## 【0020】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係る熱電変換装置は、電解質材料の両端間に圧力差を生じさせることなく熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換するものである。従来型の熱電変換装置の有する利点をそのまま有する外、以下の効果を楽しむことができる。

- ①固体電解質と管体や容器とを気密に接合する必要がなくなり、製作工程が簡素化、容易化され、製造コストが低減化される。
- ②変換装置が小型化、簡素化され、熱電変換装置を小型にかつ安価に提供することが可能になる。

③固体電解質が破損することがあっても、発電効率の低下や発電停止が起こる以上の重大な問題が発生することがなくなる。

④電解質材料として固体電解質以外のものを使用することが可能になり、従来型の熱電変換装置では実現することのできなかつた材料の組み合わせが可能になる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る装置の動作を実証するために作製した熱電変換装置の断面図とその実験結果を示すグラフ。

【図2】 本発明の第1の実施の形態を示す概略断面図。

【図3】 本発明の第2の実施の形態を示す概略断面図。

【図4】 本発明の第3の実施の形態を示す概略断面図。

【図5】 本発明の第4の実施の形態を示す概略断面図。

【図6】 本発明の第5の実施の形態を示す概略断面図。

【図7】 本発明の第6の実施の形態を示す概略断面図。

【図8】 本発明の第7の実施の形態を示す概略断面図。

【図9】 本発明の第8の実施の形態を示す概略断面図。

【図10】 従来の熱電変換装置の断面図。

#### 【符号の説明】

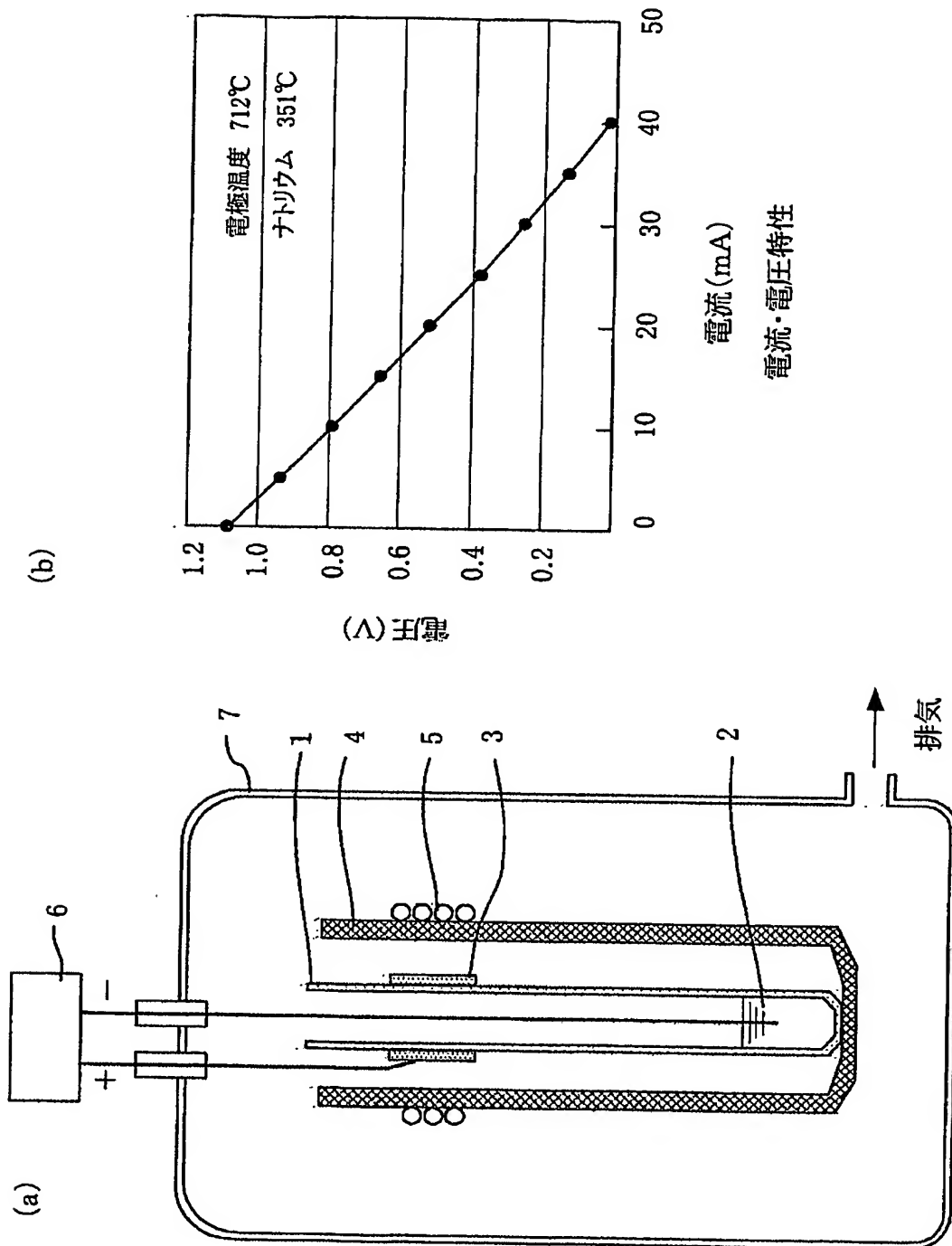
- 1  $\beta''$  アルミナ管
- 2、102、202 ナトリウム
- 3 モリブデン電極
- 4 アルファアルミナ管
- 5 ヒーター
- 6 ポテンシオ・ガルバノスタット
- 7、107、207 容器
- 101、201 固体電解質
- 101a 凹部
- 103、203 多孔質電極
- 103a 電極メッシュ

- 1 0 4、1 0 5    ブッシュ
- 1 0 6、2 0 6    負荷
- 1 0 7 a    上部容器
- 1 0 7 b    下部容器
- 1 0 8    正極端子
- 1 0 9    負極端子
- 1 1 0    接続導体
- 1 1 1    絶縁部材
- 1 1 2    ナトリウム含浸スポンジ金属
- 1 1 3    冷却部
- 1 1 4    熔融塩
- 1 1 5    仕切り板
- 1 1 6    凝縮部
- 2 0 8    高温側熱源
- 2 0 9    コンデンサ
- 2 1 0    電磁ポンプ

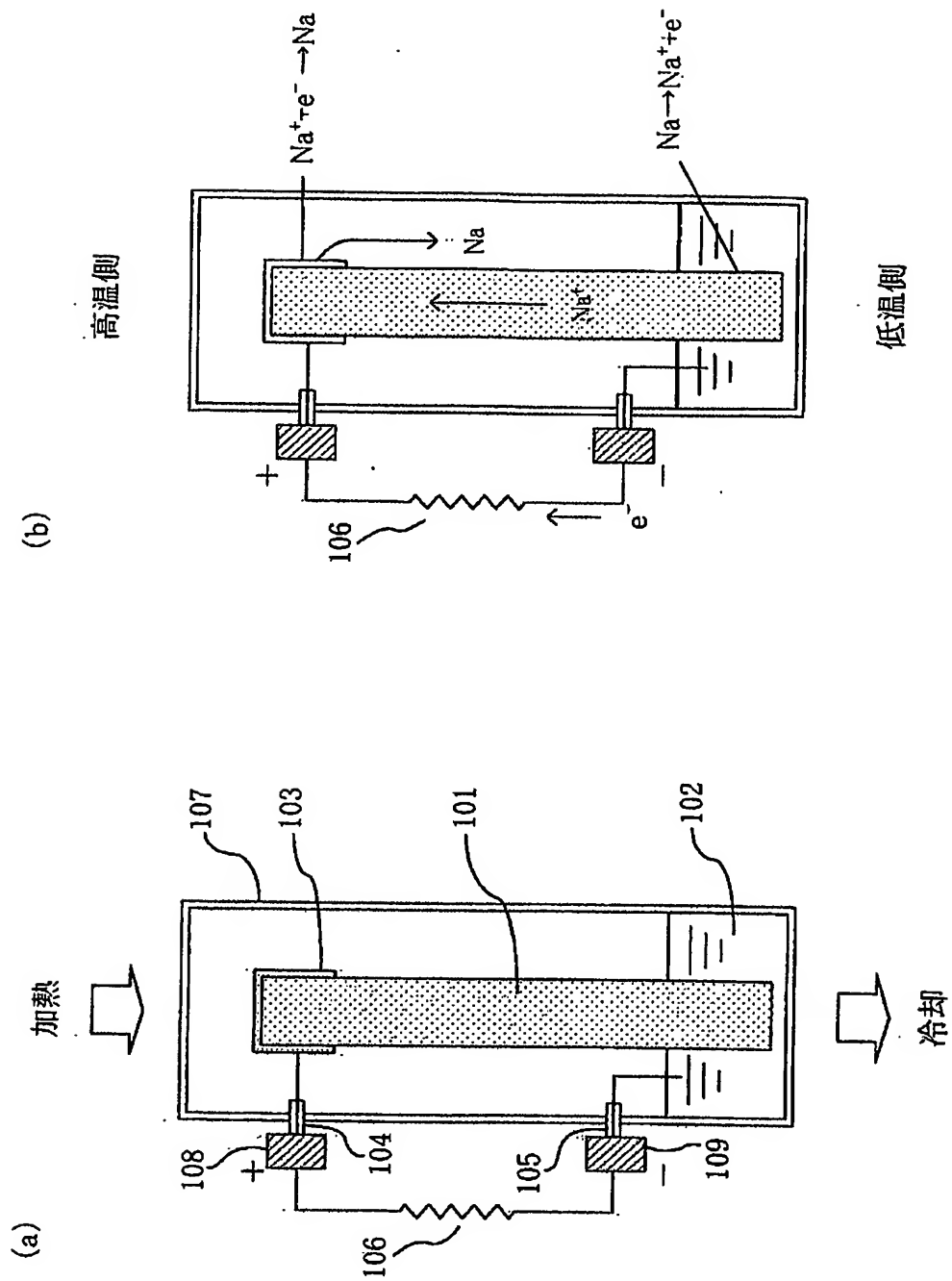
【書類名】

図面

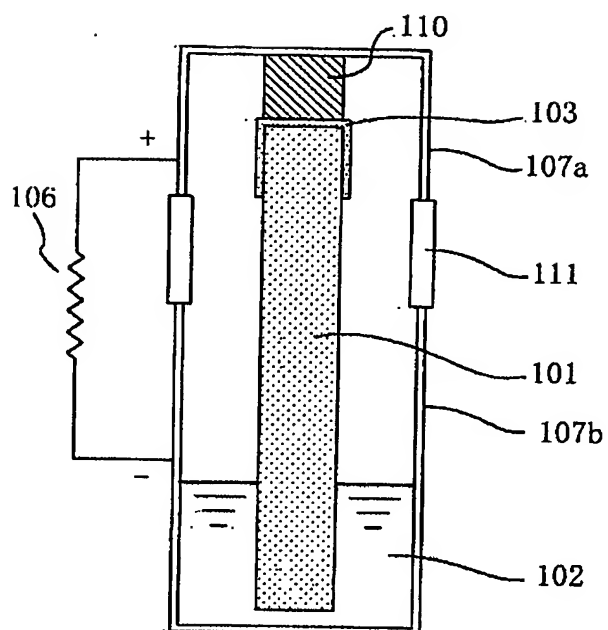
【図 1】



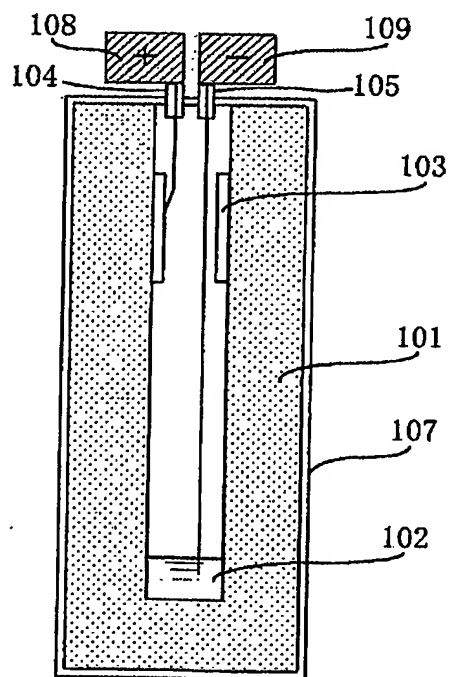
【図 2】



【図 3】

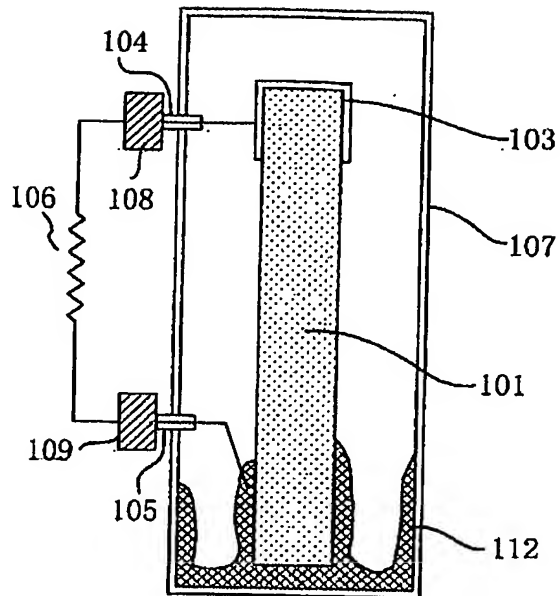


【図 4】

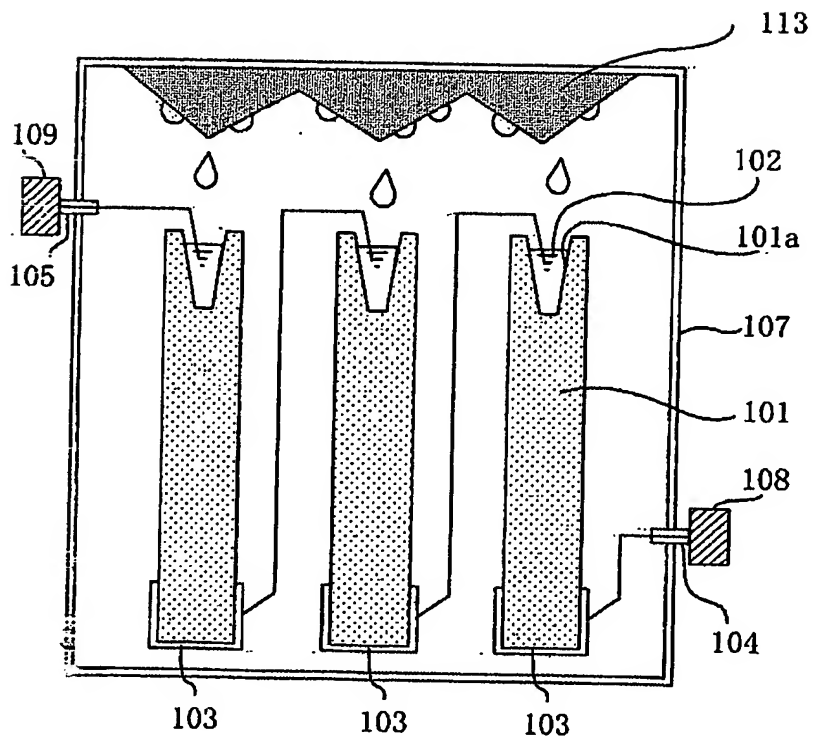




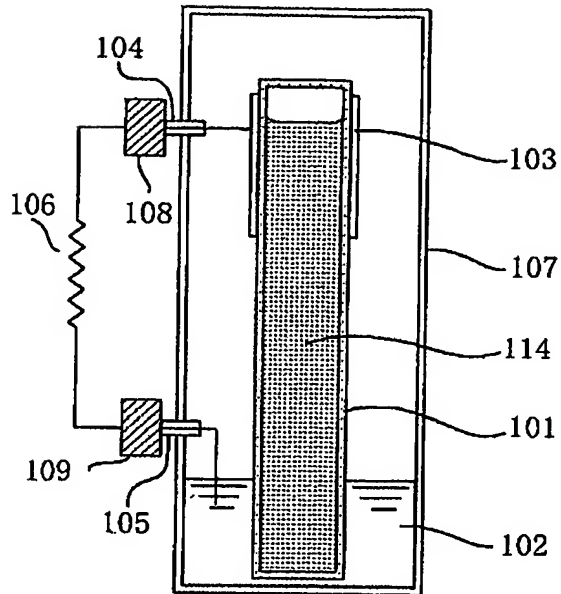
【図 5】



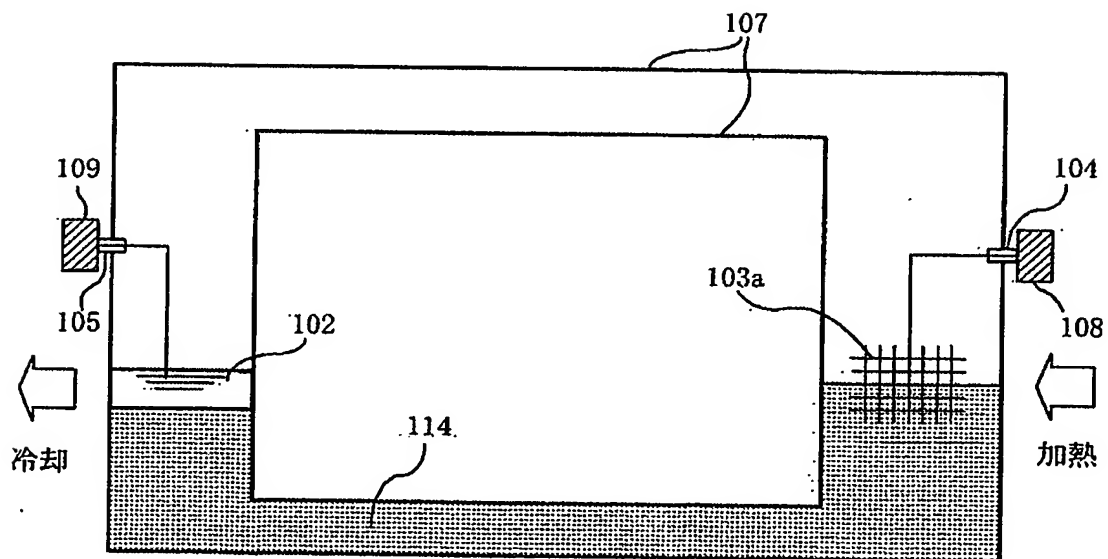
【図 6】



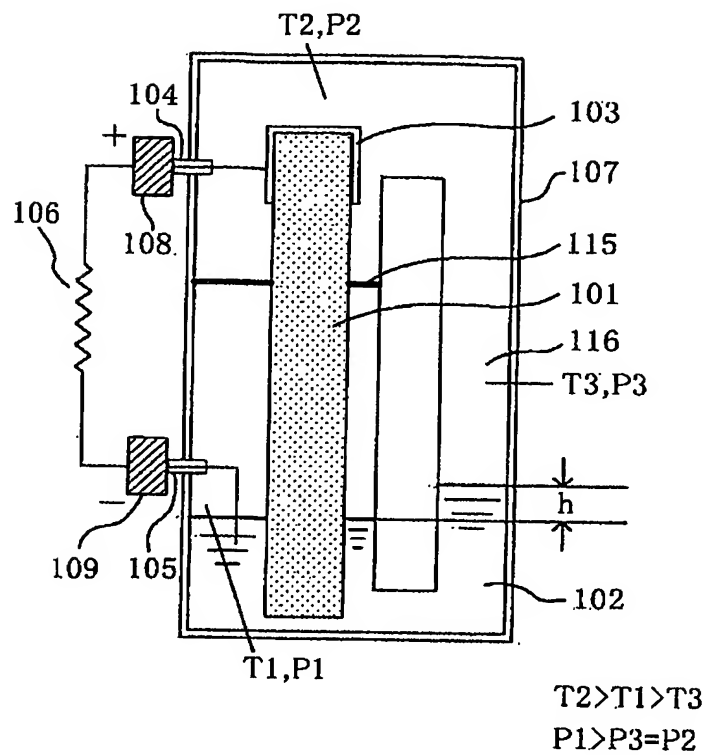
【図 7】



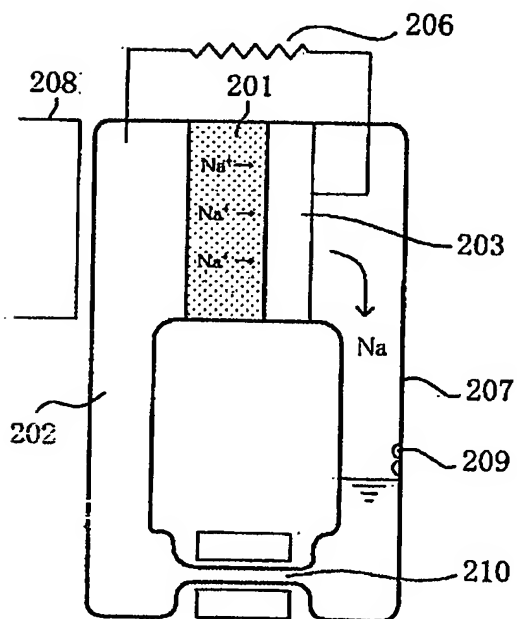
【図 8】



【図 9】



【図 10】

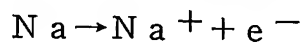


【書類名】 要約書

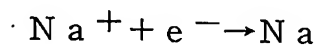
【要約】

【課題】 電解質の高温側と低温側との間に圧力差を発生させることなく、直接熱エネルギーを電気エネルギーに変換できるようにする。

【解決手段】 密封空間を形成する容器107内において、低温側において  $\beta''$  アルミナからなる固体電解質101を負極端子109に接続されたナトリウム102に接触させ、高温側において固体電解質101を正極端子108に接続された多孔質電極103と接触させる。低温側では、固体電解質101とナトリウム102との界面において、



の反応が起こり、高温側では、固体電解質101と多孔質電極103との界面において



の反応が起こり、発電が行われ、負荷106に電力が供給される。

【選択図】 図 2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 0 7 8 9 2
受付番号	5 0 2 0 1 5 9 3 5 2 7
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0 0 9 2
作成日	平成 1 4 年 1 0 月 2 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年10月23日
-------	-------------

次頁無

特願 2002-307892

出願人履歴情報

識別番号

[301021533]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞が関1-3-1

氏 名

独立行政法人産業技術総合研究所